

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4 10.08.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/786427

JP00/4555

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 7月 8日

REC'D 03 OCT 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第195121号

WIPO

PCT

出 願 人
Applicant (s):

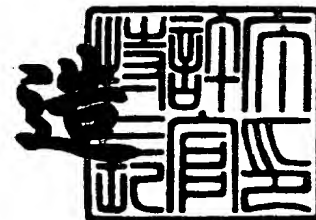
水澤化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3073398

【書類名】	特許願
【整理番号】	MP000680-1
【提出日】	平成11年 7月 8日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C01F 7/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
【氏名】	小松 善伸
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
【氏名】	石田 仁
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
【氏名】	五十嵐 宏
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
【氏名】	近藤 正巳
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
【氏名】	皆川 円
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
【氏名】	佐藤 哲

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 4 丁目 1 番 2 1 号 水澤化学工業株式会社内

【氏名】 佐藤 悌治

【特許出願人】

【識別番号】 000193601

【氏名又は名称】 水澤化学工業株式会社

【代表者】 小川 政英

【代理人】

【識別番号】 100067183

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 郁男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011729

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000415

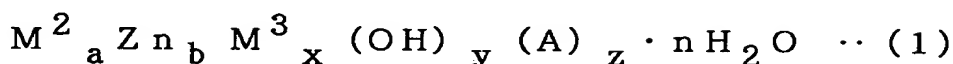
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 亜鉛変性複合多塩基性塩、その製法及び用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)



式中、 M^2 は Zn 以外の二価金属を表し、 M^3 は三価金属を表し、

A は無機または有機のアニオンを表し、

a、b、x、y 及び z は下記式

$$0 \leq a, 0 < b$$

$3x + 2(a + b) - y - mz = 0$ (式中 m はアニオン A の価数であり、)

$$0.3 \leq (a + b) / x \leq 2.5$$

を満足する数であり、

n は 7 以下の数である、

で表される化学組成を有し、X 線回折 ($Cu - \alpha$) において、 $2\theta = 2$ 乃至 15

~~$^\circ$ 、 $2\theta = 19.5$ 乃至 $24.^\circ$ 及び $2\theta = 33$ 乃至 $50.^\circ$ に回折ピークを有し、~~

且つ $2\theta = 60$ 乃至 $64.^\circ$ には単一のピークが存在することを特徴とする複合金属多塩基性塩。

【請求項 2】 前記 $2\theta = 33$ 乃至 $50.^\circ$ の X 線回折 ($Cu - \alpha$) ピークが単一のピークから成ることを特徴とする請求項 1 に記載の複合金属多塩基性塩。

【請求項 3】 前記式中、二価金属 (M^2) がマグネシウムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の複合金属多塩基性塩。

【請求項 4】 前記式中、三価金属 (M^3) がアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

【請求項 5】 前記式中、アニオン (A) が硫酸イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

【請求項 6】 前記式中、アニオン (A) が炭酸イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

【請求項 7】 前記式中、アニオン (A) がケイ酸イオンであることを特徴

とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

【請求項 8】 前記式中、アニオン（A）が有機カルボン酸イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

【請求項 9】 前記式中、アニオン（A）がリン酸イオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

【請求項 10】 下記数式（2）

$$I_S = \tan \theta_2 / \tan \theta_1 \quad \dots (2)$$

式中、 θ_1 は一定の面間隔の X 線回折ピークにおけるピーク垂線と狭角側ピーク接線とがなす角度を表し、
 θ_2 は該ピークにおけるピーク垂線と広角側ピーク接線とがなす角度を表す、

で定義される積層不整指数（ I_S ）が $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークにおいて 1.5 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩。

【請求項 11】 三価金属の水可溶性塩と亜鉛を必須成分とする二価金属の酸化物、水酸化物或いは水可溶性塩とを、pH 3.8 乃至 9.0 の条件下で、且つ 50°C 以上の温度で反応させ、必要により酸或いは酸の可溶性塩の存在下にイオン交換することを特徴とする複合金属多塩基酸塩の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 10 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩から成る樹脂配合剤。

【請求項 13】 請求項 1 乃至 10 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩から成る保温剤。

【請求項 14】 請求項 1 乃至 10 の何れかに記載の複合金属多塩基性塩から成るアニオン交換体。

【請求項 15】 複合金属多塩基性塩のアニオンが硫酸イオンである請求項 14 記載のアニオン交換体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な結晶構造を有する複合金属多塩基性塩、その製造方法及び用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、合成の複合金属水酸化物としては、ハイドロタルサイト型合成鉱物（例えば特公昭47-32198号公報）や、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩（例えば特公平7-2858号公報）などが知られている。

【0003】

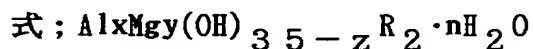
多塩基性アルミニウムマグネシウム塩も既に知られており、特公昭49-38997号公報には、水の存在下多塩基性硫酸アルミニウムと水酸化マグネシウムとを $Al/Mg = 1/2 \sim 4/3$ のモル比で反応させることを特徴とする多塩基性アルミニウム・塩の製造法が記載されており、この多塩基性アルミニウムマグネシウム塩は、制酸剤として有用であることも記載されている。

【0004】

特開昭60-204617号公報には、式： $Al_5Mg_{10}(OH)_{31}(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ のマグアルドレート-(Magaldrate)-の製法において、活性水酸化アルミニウムを化学量論量の水溶性の硫酸塩含有化合物ならびに活性酸化マグネシウムおよび（または）水酸化マグネシウムと水の存在のもとに反応させ、発生したマグアルドレートペーストを必要に応じてさらに乾燥することを特徴とするマグアルドレートの製法が記載されている。

【0005】

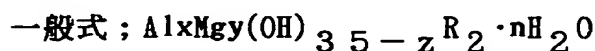
特開平1-102085号公報には、



【式中Rはモノカルボン酸の残基 $RCOO^-$ を表し、その際に指数 x, y, z は次の条件を満足する： $3 \leq x \leq 9$ 、 $4 \leq y \leq 13$ 、 $3 \leq z \leq 5$ 及び $3x + 2y = 35$ 】の新規アルミニウム-マグネシウム-ヒドロキシー化合物が記載されている。

【0006】

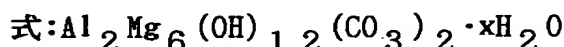
特開平1-164432号公報には、



〔式中Rはモノカルボン酸の残基 RCOO^- を表し、かつ RCOO^- は2～22個の炭素原子を含有し、かつ指数x,y及びzは条件式： $3 \leq x \leq 9$ 、 $4 \leq y \leq 13$ 、 $3 \leq z \leq 5$ 及び $3x + 2y = 35$ を満足する〕で示される層構造を有するアルミニウム-マグネシウム-ヒドロキシ化合物並びに室温（20℃）で液状の親油性有機化合物を含有するゲル組成物が記載されている。

【0007】

特公平1-59977号公報には、



〔式中 $x \geq 4$ である〕で示される、結晶性の塩基性炭酸アルミニウムマグネシウムが記載されている。

【0008】

また、特公平3-52409号公報には、固体の水酸化マグネシウム及び／または酸化マグネシウムを硫酸アルミニウムの水溶液と反応混合物のpHが4.0～8.0になるまで1:1～3:1のマグネシウム:アルミニウムの原子比で反応させた後、前記反応混合物から水溶性成分を既知の方法で除去し、そして所望により乾燥することを特徴とするヒドロキシアルミニウムマグネシウム硫酸塩の製造方法が記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

公知の複合多塩基性塩としては、マグアドレートが知られているおり、組成がアルミニウムとマグネシウムからなるのに対して、本発明者らは明確な結晶構造を示し、しかも亜鉛変性ハイドロタルサイト類とも結晶構造の異なる新規な複合金属多塩基性塩を合成することに成功した。

更に、この複合金属多塩基性塩は、樹脂配合剤、保温剤、アニオン交換体としても有用であることを見出した。

【0010】

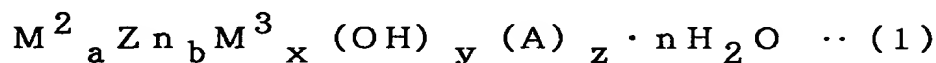
即ち、本発明の目的は、金属成分として亜鉛金属を必須成分とし三価金属及び二価金属（亜鉛を除く金属をいい、以後同様とする）を含有し、新規な結晶構造を有する複合金属多塩基性塩及びその製造方法を提供するにある。

本発明の他の目的は、アニオン交換性を有し、それ自体アニオン交換体として有用であると共に、アニオン交換により用途に適したアニオンの導入が可能であり、広範な用途を有する複合金属多塩基性塩及びその製造方法を提供するにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、下記一般式 (1)



式中、 M^2 はZn以外の二価金属を表し、 M^3 は三価金属を表し、

Aは無機または有機のアニオンを表し、

a、b、x、y及びzは下記式

i) $0 \leq a, 0 < b$

ii) $3x + 2(a + b) - y - mz = 0$ (式中mはアニオンAの価数であり、)

iii) $0.3 \leq (a + b) / x \leq 2.5$

を満足する数であり、

nは7以下の数である、

で表される化学組成を有し、X線回折 ($Cu - \alpha$) において、 $2\theta = 2$ 乃至 15° 、 $2\theta = 19.5$ 乃至 24° 及び $2\theta = 33$ 乃至 50° に回折ピークを有し、且つ $2\theta = 60$ 乃至 64° には単一のピークが存在することを特徴とする複合金属多塩基性塩が提供される。

また、本発明において $2\theta = 33$ 乃至 50° のX線回折ピークが単一ピークであることが好ましい。

更にまた、本発明においては、前記式中、三価金属 (M^3) がアルミニウムであることが好ましく、前記式中、二価金属 (M^2) がマグネシウムであることが好ましい。この場合、 M^2 がマグネシウムである場合には $(a + b) / x$ は2.0以下であるのがよく、またaがゼロである場合には、 b / x は2.5以下であることが許容される。

【0012】

本発明においては、前記式中、アニオン（A）が硫酸イオンであることが好ましいが、この硫酸イオンはアニオン交換性であり、炭酸イオン、有機カルボン酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸イオン（縮合ケイ酸イオンを含む）、ハロゲンの酸素酸イオン、アルミン酸イオン、スルホン酸イオンなどでイオン交換されていることができる。

【0013】

本発明の複合金属多塩基性塩は、前述したBragg角（照角シータ）にX線回折ピークを有するが、例えば実施例3に示すAl-Zn-SO₄型では下記X線回折像

2θ	相対強度
10.97 °	100 %
21.03 °	35 %
34.27 °	57 %
60.97 °	38 %

を有している。

【0014】

また、上記X線回折ピークの内、 $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークは特異であり、下記数式（2）

$$I_S = \tan \theta_2 / \tan \theta_1 \quad \cdots (2)$$

式中、 θ_1 は一定の面間隔のX線回折ピークにおけるピーク垂線と狭角側ピーク接線とがなす角度を表し、 θ_2 は該ピークにおけるピーク垂線と広角側ピーク接線とがなす角度を表す、

で定義される積層不整指数（ I_S ）が $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークにおいて1.5以上の範囲にある。

【0015】

本発明によればまた、三価金属の水可溶性塩と亜鉛金属及び二価金属の酸化物、水酸化物或いは水可溶性塩とを、pH3.8乃至9.0の条件下で、且つ50℃以上、好ましくは80℃以上の温度で反応させ、必要により酸或いは酸の可溶性塩の存在下にイオン交換することを特徴とする複合金属多塩基酸塩の製造方法が提供される。

本発明によれば更に、上記複合金属多塩基性塩から成る樹脂配合剤、保温剤及びアニオン交換体が提供される。

このアニオン交換体では、複合金属多塩基性塩のアニオンが硫酸イオンであることが好ましい。

【0016】

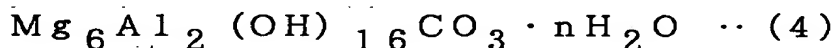
【発明の実施形態】

【複合金属多塩基性塩】

本発明の複合金属多塩基性塩（以下PBSと呼ぶこともある）は、前記式（1）で表される化学的組成を有することが第一の特徴である。即ち、三価金属のモル数x、二価金属のモル数（a+b）、水酸基のモル数y及びアニオンのモル数zは前記式i）乃至iii）の全てを満足する範囲内にある。

【0017】

公知の複合金属多塩基性塩または複合金属水酸化物塩の代表例であるハイドロタルサイトは、典型的には下記式（4）



の化学組成を有するものであり、前述した式iii）の $(a+b)/x$ が3.0に相当するが、本発明の複合金属多塩基性塩では、 $(a+b)/x$ が2.5以下、特に2.0以下であり、ハイドロタルサイトと化学的組成を異にしている。

【0018】

亜鉛変性ハイドロタルサイトは、下記式（5）



（式中、Aは2価乃至1価のアニオン、y、z及びxは、

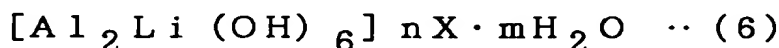
$0.15 < z/(y+z) < 0.4, 0 < x < 0.6$ の条件を満足する数であり、

nは、アニオンAの価数であり、mは、正数である）

の化学組成を有するものであり本発明の複合金属多塩基性塩と化学的組成を異にしている。

【0019】

また、複合金属多塩基性塩の他の例として、下記式（6）



のリチウムアルミニウム複合水酸化物塩が知られているが、この化合物は二価金属を含有せず、一価金属を含有する点で本発明の複合金属多塩基性塩と相違している。また、仮に一価金属 2 モルが二価金属 1 モルに等価であるとしても、X が CO_3 または SO_3 の場合 ($n=2$)、前述した式 iii) の $(a+b)/x$ が 0.25 に相当するものであり、本発明の複合金属多塩基性塩では、 $(a+b)/x$ が 0.3 以上であり、公知のリチウムアルミニウム複合水酸化物塩とも化学的組成を異にしている。

【0020】

本発明の複合金属多塩基性塩は、次の化学的構造を有するものと考えられる。この化合物では、 $[\text{Zn}-\text{M}^{2+}] (\text{OH})_6$ 八面体層の $[\text{Zn}-\text{M}^{2+}]$ が M^{3+} で同型置換されたものが基本層となり、この基本層間に前記置換による過剰カチオンと釣り合う形で硫酸根等のアニオンが組み込まれたものであって、この基本構造が多数積み重なって層状結晶構造を形成している。

【0021】

この複合金属多塩基性塩中に存在する硫酸根等のアニオンは、アニオン交換性を有しており、炭酸イオン、有機カルボン酸イオン、リン酸イオン、ケイ酸イオン（縮合ケイ酸イオンを含む）、ハロゲンの酸素酸イオン、アルミン酸イオン、スルホン酸イオンなどでイオン交換されうる。

複合金属多塩基性塩中の硫酸根の含有量を Q_0 (ミリ当量/100g) としたとき、 Q_0 は 290 乃至 270 ミリ当量/100g である。

【0022】

本発明の複合金属多塩基性塩を構成する二価金属、 M^{2+} としては、Be、Mg、Ca、Ba、Sr、Cd、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pd、Sn、Pt、Pb などが挙げられるが、これらの内でも周期律表第 II 族金属、特に Mg が好適である。

【0023】

一方、複合金属多塩基性塩を構成する三価金属 M^{3+} としては、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Y、Ru、Rh、In、Sb、La、Ce、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm

、Yb、Lu、Os、Ir、Au、Bi、Ac、Thなどが挙げられるが、これらの内でもAlが好適である。

【0024】

また、複合金属多塩基性塩を構成するアニオンAとしては、無機アニオンや有機アニオンが挙げられ、無機アニオンとしては、S、P、Al、Si、N、B、V、Mn、Mo、W、Cr、Te、Snなどの酸素酸アニオン、炭酸アニオンなどが挙げられる。

一方、有機アニオンとしては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、オレイン酸、リノール酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸などのカルボン酸アニオン；メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リグニンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などのスルホン酸アニオン；スルファニル酸、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、メタニル酸、ベンジルアミンなどの芳香族第一アミン及びその塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、臭化水素酸、フッ化水素酸が挙げられる。

【0025】

添付図面の図1には、本発明の複合金属多塩基性塩についての赤外線吸収スペクトルが、ハイドロタルサイトの赤外線吸収スペクトルと対比して示されている。

即ち、図1の(A)はアニオンが硫酸イオンからなる $Al-Z_n$ 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(B)はアニオンが硫酸イオンからなる $Al-Z_n-Mg$ 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(C)はアニオンが1水素リン酸イオンからなる $Al-Z_n$ 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(D)はアニオンが1水素リン酸イオンからなる $Al-Z_n-Mg$ 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(E)はアニオンがステアリン酸イオンからなる $Al-Z_n$ 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(F)はアニオンがステアリン酸イオンからなる $Al-Z_n-Mg$ 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収スペクトルであり、(G)はアニオンがケイ酸イオンからなる $Al-Z_n$ 型複合金属多塩基性塩の赤外線吸収

スペクトルであり、(H) はアニオンが炭酸イオンからなるハイドロタルサイトの赤外線吸収スペクトルである。

これらの赤外線吸収スペクトルから、本発明の複合金属多塩基性塩は、波数 3000 乃至 2700 cm^{-1} に水酸基による特性吸収を有すると共に、波数 900 乃至 1500 cm^{-1} に組み込まれたアニオンによる特性吸収を有することが分かる。特に、本発明の複合金属多塩基性塩は波数 2000 cm^{-1} 以下の遠赤外域に顕著な吸収ピークを有しており、熱線を吸収する保温剤としての用途に有用であることが理解される。

更に、アニオンがステアリン酸イオンからなる Al-Zn 型複合金属多塩基性塩では、波数 3000 乃至 2800 cm^{-1} にメチレン基による特性吸収、波数 1650 乃至 1500 cm^{-1} にカルボキシレートイオンによる特性吸収も認められる。

【0026】

本発明の複合金属多塩基性塩 (PBS) は、ハイドロタルサイトやリチウムアルミニウム複合水酸化物塩とは、全く異なった新規な結晶構造を有する。

添付図面の図 2 は本発明による Al-Zn タイプの PBS の X 線回折像であり、図 3 は本発明による Al-Zn-Mg タイプの PBS の X 線回折像である。

一方、図 4、図 5 は公知のマグアルドレートの X 線回折像であり、図 6 は亜鉛ハイドロタルサイトの X 線回折像であり、図 7 はリチウムアルミニウム複合水酸化物塩の X 線回折像である。

【0027】

本発明による複合金属多塩基性塩は、アニオンが硫酸イオンのものでは X 線回折 ($\text{Cu-}\alpha$) において、 $2\theta = 10$ 乃至 12° 、 $2\theta = 20$ 乃至 22° 、 $2\theta = 33$ 乃至 50° 及び $2\theta = 60$ 乃至 64° に実質上 4 個の回折ピークを有しており、且つ $2\theta = 60$ 乃至 64° の回折ピークは単一のピークであり、好ましくは $2\theta = 33$ 乃至 50° の回折ピークも単一ピークである。

これに対して、亜鉛ハイドロタルサイト (図 6) では、 $2\theta = 38$ 乃至 50° の範囲に 2 個の回折ピークを有しており、更に $2\theta = 60$ 乃至 63° の範囲にも 2 個の回折ピークを有しており、両者の X 線回折像は全く相違している。

また、公知のマグアルドレートは、 $2\theta = 10$ 乃至 12° 、 $2\theta = 22$ 乃至 24° 、 $2\theta = 33$ 乃至 35° 、 $2\theta = 38$ 乃至 40° 、 $2\theta = 45$ 乃至 47° 及び $2\theta = 60$ 乃至 64° に回折ピークを有しており両者のX線回折像は全く相違している。

同様の相違は、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩（図7）の場合にも認められる。

【0028】

また、図から本発明による複合金属多塩基性塩とマグアルドレートでは $2\theta = 10$ 乃至 12° の（001）面のX線回折像の回折ピークから本発明の複合金属多塩基性塩の方がC軸方向への結晶が発達していることがわかる。更に下記数式（3）

$$I_0 = I_{11} / I_{61} \quad \dots (3)$$

式中、 I_{11} は $2\theta = 10$ 乃至 12° のX線回折ピーク強度を表し、

I_{61} は $2\theta = 60$ 乃至 64° のX線回折ピーク強度を表す、

で定義される配向度（ I_0 ）が本発明品の複合金属多塩基性塩は $I_0 > 2$ であり、公知のマグアルドレート（ $I_0 < 1$ ）とは全く相違している。このことから、本発明品の複合金属多塩基性塩は基本層からなる一次粒子がAB軸方向に広がる大きい粒子を持つ。これにより本発明品の方が樹脂中への分散性が良く、配合した樹脂の透明性、塩素捕捉性、耐熱性を顕著に高めると考えられる。

【0029】

本発明の複合金属多塩基性塩は、更に図8から明らかなとおり、積層不整というX線回折学的な微細構造上の特徴を有している。

即ち、本発明の複合金属多塩基性塩では、 $2\theta = 33$ 乃至 50° の回折ピークが非対称ピークとなっていることが明らかである。

【0030】

即ち、このピークは挟角側（ 2θ の小さい側）では立ち上がりが比較的急で、広角側（ 2θ の大きい側）では傾斜のゆるやかな非対称のピークとなっていることが了解される。この非対称ピーク構造は、上述した $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークにおいて特に顕著であるが、他に $2\theta = 60$ 乃至 64° のピークにおいても

程度は小さいものの同様に認められる。

【0031】

本明細書において、積層不整指数（ I_s ）は、次のように定義される。即ち、後述する実施例記載の方法で、図8に示すようなX線回折チャートを得る。この $2\theta = 33$ 乃至 50° のピークについて、ピークの挟角側最大傾斜ピーク接線 a と広角側最大傾斜ピーク接線 b を引き、接線 a と接線 b の交点から垂線 c を引く。次いで接線 a と垂線 c との角度 θ_1 、接線 b と垂線 c との角度 θ_2 を求める。これらの角度から、前記式（2）により、積層不整指数（ I_s ）が求められる。

この積層不整指数（ I_s ）は、完全に対称なピークである場合には、1.0であり、立ち上がり角度に比して立ち下がり角度が大きくなる方が大きな値をとるようになる。

【0032】

この積層不整指数（ I_s ）の意味するところは、次のものと思われる。即ち、本発明の PBS では、 $M_a^2 Z_n b M_x^3 (OH)_y$ の基本層が積み重なった層状結晶構造を有することは既に指摘したところであるが、各基本層のサイズ（長さや面積）が一樣でなく、その分布が広い範囲にわたっており、また、基本層にねじれや湾曲などを生じて、非平面構造となっていると信じられる。

【0033】

このため、本発明による PBS では、アニオンのイオン交換が容易であり、イオン交換容量が大きいと共に、イオン交換速度も大きく、これを例えば塩素イオン捕捉用の樹脂配合剤として用いた場合、その能力に優れているという利点が達成されるものである。

【0034】

本発明の複合金属多塩基性塩は、室温から 200°C の温度に加熱したときの重量減少率が 15 重量%以下、特に 5 重量%以下であり、樹脂中に配合したとき、樹脂の加工温度で発泡を生じることがないという顕著な利点をも有している。ハイドロタルサイトの欠点として、樹脂の加工温度で水分の離脱に伴う発泡の問題が指摘されている。本発明の複合金属多塩基性塩では、この問題が解消されている。

ハイドロタルサイトの場合、温度 190 乃至 240℃ の範囲に水分の揮発に基づく極めて大きな吸熱ピークが認められるのに対して、PBS ではこのような大きな吸熱ピークは認められず、耐発泡性に優れていることを示している。

【0035】

本発明の複合金属多塩基性塩は、交換されるアニオン種により表面積等が大きく変化し、例えばアニオンが硫酸イオンから成る場合は小さい比表面積と小さい細孔容積とを有している。この場合、本発明の PBS の BET 比表面積は $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に 0.3 乃至 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、一方、細孔径 17 乃至 3000 オングストロームについて BJH 法で求めた細孔容積は 0.0005 乃至 0.05 ml/g 、特に 0.02 乃至 0.035 ml/g の範囲にある。一方アニオンがケイ酸イオンである場合は大きい比表面積と大きい細孔容積を有しており、例えば BET 比表面積は約 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、一方、細孔径 17 乃至 3000 オングストロームについて BJH 法で求めた細孔容積は約 0.4 ml/g であった。

【0036】

本発明の複合金属多塩基性塩は、レーザ回折法で測定して、一般に 0.1 乃至 $50 \mu\text{m}$ 、特に 2 乃至 $10 \mu\text{m}$ の体積基準中位径 (D_{50}) を有する。

粒子形状は、板状結晶粒子状からアグロメレート状の形状があり、これは複合金属多塩基性塩の二価金属 M^{2+} の種類にも依存する。

【0037】

図 9 及び図 10 は、アニオンが硫酸イオンからなる $Al-Zn$ 型複合金属多塩基性塩及び $Al-Zn-Mg$ 型複合金属多塩基性塩の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真であり、図 11 はアニオンがステアリン酸イオンからなる $Al-Zn$ 型複合金属多塩基性塩の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

これらの写真から、 $Al-Zn$ 型のものでは、1 次粒子が板状晶粒子からなっている。

【0038】

[製造方法]

本発明によれば、三価金属の水可溶性塩と、亜鉛単独もしくは亜鉛及び二価金

属の酸化物、水酸化物或いは水可溶性塩とを、反応終了時の pH が 3.8 乃至 9.0 となる条件下で、且つ 50℃ 以上の温度で反応させ、必要により酸或いは酸の可溶性塩の存在下にイオン交換することにより、複合金属多塩基性塩を製造する。

【0039】

Al などの三価金属の水可溶性塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩などの水可溶性塩であれば、何れをも使用しうるが、本発明では合成の容易さの点から、複合金属多塩基性塩を硫酸塩の形で合成するのが望ましく、この点から、硫酸塩の形で用いるのがもっとも望ましい。

【0040】

Zn 及び二価金属の原料としては、酸化物、水酸化物或いは水溶性塩の何れも使用できるが、酸化物、例えば亜鉛華や、水酸化物、例えば水酸化マグネシウムを用いるのが合成上もっとも便利である。勿論、本発明においては、亜鉛及び二価金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩などの水可溶性塩を用いても、反応系の pH を上記の範囲に制御することにより、複合金属多塩基性塩の合成を行うことが可能である。

【0041】

本発明では、上記各原料を、反応終了時の pH が 3.8 乃至 9.0、特に 4.0 乃至 8.0 の範囲となり、且つ反応温度を 50℃ 以上、特に 80 乃至 180℃ の範囲に維持して、反応を行うことが重要である。

反応系の pH が上記範囲外では、複合金属多塩基性塩の生成が困難となる傾向がある。即ち、この複合金属多塩基性塩では、水酸基とアニオン性基との両方を結合して有することが特徴であるが、pH が上記範囲を上回るとアニオン性基の導入が困難となり、pH が上記範囲を下回ると水酸基の導入が困難となる傾向がある。

一方、反応温度が上記範囲を下回るとやはり複合金属多塩基性塩の合成が困難となる傾向がある。

【0042】

三価金属化合物と、亜鉛単独もしくは亜鉛及び二価金属化合物との反応混合比

は、前記一般式(1)の組成比が満足されるように定める。一般に、原料における $(Zn + M^{2+}) / M^{3+}$ の仕込みモル比よりも生成物における $(Zn + M^{2+}) / M^{3+}$ のモル比は小さくなる傾向がある。

添付図面の図12は、Al-Zn型複合金属多塩基性塩に関して、原料における Zn / Al の仕込みモル比と、生成物における Zn / Al のモル比との関係を示しており、両者の関係はほぼ直線関係にあって、仕込みモル比を決めることにより最終生成物の Zn / Al のモル比を定めうることが理解される。

M^{2+} 原料として ZnO 、 M^{3+} 原料として $Al_2(SO_4)_3$ を用いた場合、 Zn / M^{3+} の仕込みモル比は、2.0乃至4.0、特に2.0乃至3.6の範囲にあることが望ましい。

【0043】

また、原料における Zn / M^{3+} の仕込みモル比並びに生成物における Zn / M^{3+} のモル比と、生成物における A / M^{3+} のモル比にも一定の関係があり、一般に Zn / M^{3+} のモル比が増大すると生成物における A / M^{3+} のモル比が増大する傾向がある。

図13は、上記の両者の関係を示しており、 Zn / Al のモル比の増大に伴って、生成物における SO_3 / Al のモル比が単調に増大することを示している。

この現象は次のように考えられる。

即ち、本発明のPBSは、 $[Zn - M^{2+}] (OH)_6$ 八面体層の $[Zn - M^{2+}]$ が M^{3+} で同型置換されたものが基本層となり、この基本層間に前記置換による過剰カチオンと釣り合う形で硫酸根等のアニオンが組み込まれたものであることは、既に指摘したとおりであるが、この過剰カチオンと釣り合う形で硫酸根が全て組み込まれると、 SO_3 / Al のモル比は0.5になることになる。図13の事実は、Alのモル比が小さい状態では、この理想的状態がほぼ成り立つが、Alのモル比が大きくなると、硫酸根の組み込みの程度は少なくなり、水酸基との結合が多くなることを示している。

【0044】

図14は、Al-Zn複合金属多塩基性塩について、原料の仕込みモル比 Zn / Al を変化させた場合の生成物のX線回折像を示している。これらの結果は、

Zn/Al のモル比が 2.4 乃至 3.6 の範囲で本発明の結晶構造のものが安定に生成することを示している。

また、図 15 は、Al-Zn-Mg 複合金属多塩基性塩について、生成物のモル比 Zn/(Zn+Mg) を変化させた場合の X 線回折像を示している。これらの結果は、 $0 < \text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Mg}) \text{ モル}\% \leq 100$ の範囲で本発明の結晶構造のものが安定に生成することを示している。

【0045】

本発明の複合金属多塩基性塩の合成に当たって、両原料の混合順序などには格別の制限はなく、例えば、三価金属塩類の水溶液に亜鉛単独もしくは亜鉛及び二価金属の酸化物、水酸化物のスラリーや水溶性塩類の溶液を添加してもよく、また逆に亜鉛単独もしくは亜鉛及び二価金属の酸化物、水酸化物のスラリーや水溶性塩類の溶液に三価金属塩類の水溶液を添加してもよく、またこれらを同時に添加しても良い。

【0046】

反応は、反応混合物を攪拌下に前述した温度で、2 乃至 72 時間程度維持することにより完了させることができる。一般に必要なが、加圧容器を使用して、水熱条件下に反応を行うこともできる。

【0047】

反応生成物は、水洗し、濾過などの固液分離操作を行った後、60 乃至 150℃で乾燥し、必要により更に 150 乃至 230℃で熱処理して製品とすることができる。

【0048】

本発明の複合金属多塩基性塩では、イオン交換法により、種々のアニオンを導入することができる。このアニオン交換に付する原料複合金属多塩基性塩としては、硫酸型の複合金属多塩基性塩が好ましい。

イオン交換に付するアニオンとしては、前述したアニオン類のナトリウム塩などのアルカリ金属塩が使用される。例えば、炭酸根の導入には、重曹、炭酸ナトリウムなどが使用され、有機酸アニオンの導入には、カルボン酸ナトリウム、スルホン酸ナトリウムが使用され、リン酸根の導入には、リン酸ナトリウム、リン

酸 1 水素ナトリウム、リン酸 2 水素ナトリウムなどが使用され、珪酸根の導入には珪酸ナトリウムなどが使用されるが、勿論この例に限定されない。

【0 0 4 9】

イオン交換によるアニオンの導入は、粉末或いはウエットケーキの形の硫酸型の複合金属多塩基性塩と前述したアニオンの塩の水溶液とを、0 乃至 1 0 0 ℃の温度で、一様に接触させればよく、一般にイオン交換処理は、5 分乃至 3 時間程度の接触で完了する。

得られた製品は、濾過、水洗、乾燥し、必要により粉碎、分級することにより製品となる。

【0 0 5 0】

本発明の複合金属多塩基性塩は、そのまま樹脂用配合剤、アニオン交換体、保温剤などとして使用し得るが、必要に応じ有機及び無機の助剤により被覆などの後処理を行って各種用途に供することができる。

このような有機の助剤としては、例えば次のものが挙げられる。

【0 0 5 1】

~~ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等のカルシウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、バリウム塩等の金属石鹸、シラン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤、各種ワックス類、未変性乃至変性の各種樹脂（例えばロジン、石油樹脂等）等のコーティング剤で表面処理して、各種用途に使用することができる。~~

これらのコーティング剤は、P B S 当たり 0. 5 乃至 1 0 重量%、特に 1 乃至 5 重量%の量で用いるのがよい。

【0 0 5 2】

また、無機系助剤としては、エアロジル、疎水処理エアロジル等の微粒子シリカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム等のケイ酸塩、カルシア、マグネシア、チタニア等の金属酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の金属水酸化物、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩、A 型、P 型等の合成ゼオライト及びその酸処理物又はその金属イオン交換物から成る定形粒子を、P B S にブレンド乃至マブシして使用することもできる。

これらの無機系助剤は、PBS 当たり 0.01 乃至 200 重量%、特に 0.1 乃至 100 重量%の量で用いるのがよい。

また助剤として尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、5-ヒドロキシプロピレン尿素、5-メトキシプロピレン尿素、5-メチルプロピレン尿素、パラバン酸、4,5-ジメトキシエチレン尿素、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ジシアンジアミド、2-ヒドラゾベンゾチアゾール、過マンガン酸カリウム、塩化ベンザルコニウム、ヨードホルム、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、硫酸アルミニウム硫酸ヒドラジン複塩、有機・無機抗菌剤（ヨードホルムや銀交換ゼオライト）、光触媒（アナターゼ型酸化チタン）等をブレンドして使用することができる。

【0053】

〔用途〕

本発明のPBSは、前述した優れた特性を有し、これらの特性を利用して、樹脂用配合剤、イオン（アニオン）交換体、保温剤、化粧品基材、消臭・抗菌剤、難燃剤、紫外線吸収剤、ナノコンポジット原料などの用途に用いることができる。

【0054】

本発明の複合金属多塩基性塩は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いは各種ゴムなどに対する配合剤として有用である。

即ち、本発明の複合金属多塩基性塩は、樹脂の加工温度で水分の離脱に伴う発泡を生じることがなく、樹脂への配合が容易であり、樹脂に対して熱安定化作用のある成分、即ち、亜鉛単独もしくは亜鉛及び二価金属や三価金属成分更には水酸基を含有しており、熱安定性に優れている。更に、この複合金属多塩基性塩はアニオン交換性を有しており、塩素イオンなどの捕捉性に優れている。更に、この複合金属多塩基性塩は遠赤外線に対して吸収性を有しており、保温性にも優れている。

また、本発明品は亜鉛を含有することから抗菌性や消臭性にも優れている。

かくして、本発明の複合金属多塩基性塩は、熱安定剤、ハロゲンキャッチャー、保温剤、抗菌剤、消臭剤、アンチブロッキング剤などとして樹脂中に配合する

ことができる。

【0 0 5 5】

本発明の複合金属多塩基性塩を配合する熱可塑性樹脂としては、オレフィン系樹脂が好適なものであり、特に低一、中一或いは高一密度のポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、あるいはこれらのエチレン乃至 α -オレフィンとの共重合体であるポリプロピレン系重合体、線状低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、エチレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられ、これらは単独でも或いは2種以上のブレンド物の形で使用できる。

【0 0 5 6】

勿論、本発明の樹脂配合剤は、それ自体公知の他の樹脂フィルムや繊維更には他の樹脂成形品にも配合することができ、例えばナイロン6、ナイロン6-6、

~~ナイロン6-10、ナイロン1-1、ナイロン1-2等のポリアミド、ポリエチレン~~
テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、塩化ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂等に配合することもできる。

【0 0 5 7】

樹脂配合剤としての用途の場合、上記複合金属多塩基性塩を、熱可塑性樹脂 100重量部当たり、0.01乃至200重量%、特に0.1乃至100重量部の量で用いるのがよい。

【0 0 5 8】

勿論、本発明の複合金属多塩基性塩は、改質用樹脂配合剤として、上記熱可塑性樹脂や、各種ゴム、或いは熱硬化性樹脂に配合することができる。

【0 0 5 9】

ゴム用のエラストマー重合体としては、例えばニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ポ

リブタジエン (BR)、ポリイソブレン (IIP I)、ブチルゴム、天然ゴム、エチレン-プロピレンゴム (EPR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM)、ポリウレタン、シリコンゴム、アクリルゴム等；熱可塑性エラストマー、例えばスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体、部分架橋オレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0060】

熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、フuran-ホルムアルデヒド樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、シリコン樹脂、或いはこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0061】

このような用途の場合、上記熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂或いはエラストマー 100重量部当たり、0.01乃至200重量%、特に0.1乃至100重量部の量で配合することができる。

【0062】

【実施例】

本発明を次の例で説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。尚、各試験方法は下記の方法に従って行った。

(1) X線回折測定試験

理学電機 (株) 製のRAD-IBシステムを用いて、Cu-K α にて測定した。

ターゲット	Cu
フィルター	湾曲結晶グラファイトモノクロメーター
検出器	SC
電圧	40KV

電流	20 mA
カウントフルスケール	700 c/s
スムージングポイント	25
走査速度	1°/min
ステップサンプリング	0.02°
スリット	DS 1° RS 0.15 mm SS 1°
照角	6°

(2) 赤外線吸収スペクトル分析試験

日本分光(株)製のA-302型赤外吸収スペクトル分析装置を用いて測定を行った。

(3) 示差熱分析試験

理学(株)製TAS-100-TG8110を用いて測定した。測定条件としては、標準物質 α - Al_2O_3 、昇温速度10℃/分、空気雰囲気、20乃至320℃迄の範囲での熱分析を行なった。

(4) 走査型電子顕微鏡観察

日立(株)製走査電子顕微鏡S-570を用いて観察した。

(5) 比表面積・細孔容積

カルロエルバ社製Sorptomatic Series 1900を使用し、BET法により測定した。

(6) 平均粒子径

平均粒径(メジアン径; μm)はコールターカウンター社製のレーザー回折型粒子サイズアナライザー(コールターR LS130)を用いて測定した。

【0063】

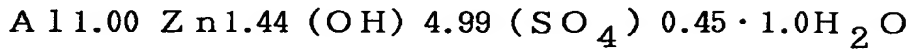
(実施例1)

2000mLビーカーに純度99.6%の酸化亜鉛221.58gとイオン交換水を加え750mLとし、攪拌、分散させZnOスラリーを調製した。

このZnOスラリーに室温下にて硫酸バンド($\text{Al}_2\text{O}_3=7.68\%$, $\text{SO}_3=18.1\%$)720gを攪拌しながら徐々に注加した後、1500mLまでメスアップした。その後、90℃まで加温し、5時間反応を行った。

反応終了後、ろ過、3000mLの温水で洗浄を行い、110℃にて乾燥、粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表 1 に示す。



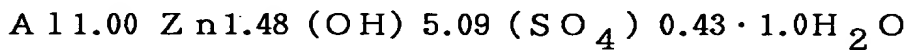
2 θ	相対強度
1 1 . 0 3 °	1 0 0 %
2 1 . 4 0 °	3 2 %
3 4 . 2 7 °	4 5 %
6 0 . 8 7 °	2 6 %

【0 0 6 4】

(実施例2)

反応時間を25時間とした以外は実施例1と同様の操作で白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表 1 に示す。



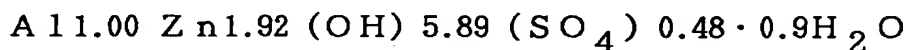
2 θ	相対強度
1 0 . 7 3 °	1 0 0 %
2 0 . 6 3 °	3 3 %
3 4 . 1 3 °	4 6 %
6 0 . 9 3 °	2 8 %

【0 0 6 5】

(実施例3)

酸化亜鉛を265.90gとした以外は実施例1と同様の操作で白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表 1 に示す。



2 θ	相対強度
1 0 . 9 7 °	1 0 0 %

21.03°	35%
34.27°	57%
60.97°	38%

この多塩基性塩のX線回折像を図9に示した。

【0066】

(実施例4)

2000mLビーカーに水酸化マグネシウム(MgO=64.2%)153.21g、純度99.6%の酸化亜鉛22.16g、塩化アンモニウム14.56gとイオン交換水を加え750mLとし、攪拌、分散させ $Mg(OH)_2$ 、ZnO混合スラリーを調製した。

このスラリーに室温下にて硫酸バンド($Al_2O_3=7.68\%$, $SO_3=18.1\%$)720gを攪拌しながら徐々に注加した後、1500mLまでメスアップした。その後、90℃まで加温し、5時間反応を行った。

反応終了後、ろ過、3000mLの温水で洗浄を行い、110℃にて乾燥、粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表1に示す。

Al 11.00 Mg 0.93 Zn 0.25 (OH) 4.68 (SO_4) 0.34 · 1.3H₂O

2θ	相対強度
10.29°	100%
20.27°	58%
35.37°	24%
61.43°	28%

【0067】

(実施例5)

2000mLビーカーに水酸化マグネシウム(MgO=64.2%)136.19g、純度96%の水酸化ナトリウム45.20gとイオン交換水を加え750mLとし、攪拌、分散させ $Mg(OH)_2$ スラリーを調製した。

この $Mg(OH)_2$ スラリーに室温下にて硫酸バンド($Al_2O_3=7.68\%$, $SO_3=18.1\%$)720g、硫酸亜鉛水溶液(ZnO=14.7%, $SO_3=14.5\%$)300gを攪拌しながら同時に徐々に注加

した後、1500mLまでメスアップした。その後、90℃まで加温し、5時間反応を行った。

反応終了後、ろ過、3000mLの温水で洗浄を行い、110℃にて乾燥、粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表1に示す。

Al 11.00 Mg 0.72 Zn 0.51 (OH) 4.77 (SO₄) 0.35 · 1.2H₂O

2θ	相対強度
10.43°	100%
20.49°	50%
35.15°	32%
61.44°	30%

【0068】

(実施例6)

2000mLビーカーに硫酸亜鉛水溶液(ZnO=14.7%, SO₃=14.5%)450gとイオン交換水を加え1000mLとした。この水溶液を攪拌しながら、pH7.0になるまで水酸化ナトリウム水溶液を徐々に注加した後、1時間反応を続けた。反応終了後ろ過、6000mLの温水で洗浄を行い、Zn(OH)₂ケーキを得た。2000mLビーカーに上記ケーキ全量をイオン交換水に分散し、さらに水酸化マグネシウム(MgO=64.2%)119.16gとイオン交換水を加え750mLとし、攪拌、分散させMg(OH)₂、Zn(OH)₂混合スラリーを調製した。

このスラリーに室温下にて硫酸バンド(Al₂O₃=7.68%, SO₃=18.1%)720gを攪拌しながら同時に徐々に注加した後、1500mLまでメスアップした。その後、90℃まで加温し、5時間反応を行った。

反応終了後、ろ過、3000mLの温水で洗浄を行い、110℃にて乾燥、粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表1に示す。

Al 11.00 Mg 0.52 Zn 0.75 (OH) 4.77 (SO₄) 0.37 · 1.2H₂O

2θ	相対強度
10.34°	100%
20.51°	49%
34.52°	31%
61.03°	27%

この多塩基性塩のX線回折像を図10に示した。

【0069】

(実施例7)

500mLビーカーを用い、NaOH 1.79gを300mLのイオン交換水に溶解した。そこにステアリン酸12.19gを添加し、80℃で加熱攪拌を行い、ステアリン酸ナトリウム溶液を調製した。

別に、実施例3で得られた白色微粉末10gを200mLのイオン交換水に分散し、これを上記ステアリン酸ナトリウム溶液に注加、90℃で2時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ろ過、熱水1000mLで洗浄した後、送風乾燥機で110℃×1晩乾燥した。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表1に示す。

A 11.00 Zn 1.48 (OH) 5.09 (C₁₈H₃₅O₂) 0.43 · 0.4 H₂O

2θ	相対強度
2.26°	22%
3.53°	62%
5.30°	61%
21.07°	100%
34.17°	45%
60.77°	33%

この多塩基性塩のX線回折像を図11に示した。

【0070】

(実施例8)

500mLビーカーを用い、300mLのイオン交換水にステアリン酸ナトリウム 15.62

gを添加し、80℃で加熱攪拌を行い、ステアリン酸ナトリウム溶液を調製した。

別に、実施例6で得られた白色微粉末10gを200mlのイオン交換水に分散し、これを上記ステアリン酸ナトリウム溶液に注加、90℃で2時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ろ過、熱水1000mlで洗浄した後、送風乾燥機で110℃×1晩乾燥した。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表1に示す。

$Al 11.00 \quad Mg 0.52 \quad Zn 0.75(OH) 4.81(C_{18}H_{35}O_2) 0.37 \cdot 0.6 H_2O$

2θ	相対強度
2. 26°	17%
3. 58°	19%
7. 20°	51%
20. 97°	100%
35. 37°	13%
61. 03°	7%

【0071】

(実施例9)

500mlのビーカーに $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ （純度99%）を9.39gとり、イオン交換水を加え200mlの Na_2HPO_4 溶液を調製した。

別に、実施例2で得られた白色微粉末10gを100mlのイオン交換水に分散し、これを上記 Na_2HPO_4 溶液に注加、90℃で2時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ろ過、温水1000mlで洗浄した後、110℃で12時間乾燥、粉碎を行い、白色微粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表1に示す。

$Al 11.00 \quad Zn 1.49(OH) 5.17(HPO_4) 0.41 \cdot 1.0H_2O$

2θ	相対強度
8. 10°	68%
15. 01°	78%

22. 58°	100%
34. 18°	79%
61. 20°	63%

【0072】

(実施例10)

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (純度99%) 9.39gを9.13g、実施例2で得られた白色微粉末の代わりに実施例6で得られた白色微粉末とした以外は実施例9と同様の操作で白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表1に示す。

$\text{Al} 11.00 \text{ Mg } 0.58 \text{ Zn } 0.80 (\text{OH}) 5.10 (\text{HPO}_4) 0.33 \cdot 1.2 \text{ H}_2\text{O}$

2θ	相対強度
8. 50°	43%
14. 63°	43%
22. 50°	100%
35. 27°	85%
61. 37°	77%

【0073】

(実施例11)

500mLのビーカーに3号珪酸ナトリウム水溶液 ($\text{SiO}_2=22.0\%$ 、 $\text{Na}_2\text{O}=7.08\%$) を19.5gとり、イオン交換水を加え200mLの珪酸ナトリウム水溶液を調製した。

別に、実施例3の方法で得た洗浄後の反応終了品26.4g (固形分37.9%) を100mlのイオン交換水に分散し、これに上記珪酸ナトリウム溶液に注加、50℃で2時間加熱攪拌を行った。反応終了後、ろ過、温水洗を行い、110℃で12時間乾燥、粉碎を行い、白色微粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表1に示す。

$\text{Al} 11.00 \text{ Zn } 1.92 (\text{OH}) 5.89 (\text{SO}_4) 0.18 (\text{Si}_3\text{O}_7) 0.30 \cdot 1.3 \text{ H}_2\text{O}$

2 θ	相対強度
8. 80°	100%
14. 27°	13%
22. 21°	43%
34. 05°	79%
60. 70°	57%

【0074】

(比較例1)

マグアルドレートの合成

Al(OH)₃ ペースト (Al₂O₃=1.50%) 1112.4g に硫酸バンド (Al₂O₃=7.68%, SO₃=18.1%) 100.34g を加えた後、強攪拌しながら水酸化マグネシウム (MgO=64.2%) 60.00g を添加し24時間静置反応を行った。

反応終了後のペーストを110℃にて乾燥、粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末はX線回折測定より特許公告公報平2-58210に示されるマグアルドレートと水酸化アルミニウム（ギブサイト）の混合物が得られた。

特許公告公報平2-58210に示されるマグアルドレートのX線回折像を図3、USP参照標準マグアルドレートのX線回折像を図4に示す。この図には角度のスケールが示されていないため、角度はJournal of Pharmaceoutical Science Vo 1.6 p.325 (1978) の値を参考にした。

2 θ	相対強度
11. 42°	57%
23. 22°	44%
34. 91°	78%
39. 16°	30%
46. 07°	37%
60. 95°	100%
62. 32°	85%

【0075】

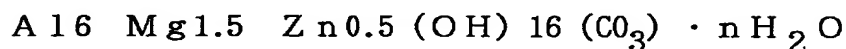
(比較例2)

亜鉛変性ハイドロタルサイトの合成

NaOH (純度96%) 37.0 g と Na_2CO_3 (純度99.7%) 11.16 g とを攪拌下イオン交換水 2 L に加え、これを 40℃ に加温した。次いでこの水溶液に $\text{CO}_3/\text{Al}=0.7$ のモル比になるよう $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MgO として 19.73%) 45.96 g、 ZnCl_2 (ZnO として 59.12%) 10.33 g、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Al_2O_3 として 20.48%) 37.33 g をイオン交換水 500 mL に加えて調製した水溶液を徐々に注加し、攪拌下 170℃ で 20 時間水熱反応を行った。

反応終了後、ろ過、6000 mL の温水で洗浄を行い、110℃ にて乾燥、粉碎を行い白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表 1 に示す。

2 θ

相対強度

11.67° 100%

23.47° 59%

34.82° 15%

39.42° 9%

46.89° 8%

60.96° 10%

62.03° 11%

Hydrotalcite の X 線回折像を図 6 に示した。

【0076】

(比較例 3)

リチウムアルミニウム複合水酸化物の合成

水酸化ナトリウム (NaOH 含量が 96%) 25.00 g と炭酸ナトリウム (Na_2CO_3 含量 99.7%) 7.44 g とを攪拌下蒸留水 2 リットルに加えて、これを 40℃ に加温する。次いで、この溶液に Al/Li のモル比が 2.0 に成るように塩化リチウム (Li_2O として 52.90%) 4.33 g と塩化アルミニウム (Al_2O_3 として 20.48%) 49.78 g を蒸留水 500 mL に

加えて調製した水溶液を徐々に注下した。更に攪拌下 9 0 ° C の温度で 2 0 時間反応を行った。得られた反応懸濁液を濾過水洗後 7 0 ° C にて乾燥させ、次いで小型サンプルミルにて粉碎し、白色粉末を得た。

得られた微粉末の組成は分析の結果、下記のようになった。またその物性を表 1 に示す。

$\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
2 θ	相対強度
1 1 . 7 7 °	1 0 0 %
2 0 . 2 0 °	1 1 %
2 3 . 6 1 °	5 9 %
3 6 . 0 7 °	2 9 %
4 0 . 6 3 °	1 4 %
4 8 . 0 3 °	1 8 %
6 3 . 2 3 °	1 1 %
6 4 . 5 3 °	9 %

リチウムアルミニウム複合水酸化物塩の X 線回折像を図 7 に示した。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

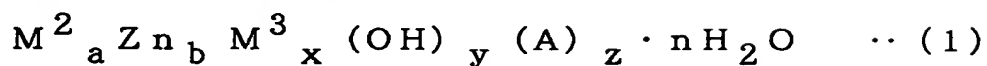
実施例	積層不整指数: I_s	配向度: I_o	比表面積(m^2/g)	細孔容積(ml/g)	平均粒子径(μm)	$(a+b)/x$	$y/(a+b+x)$	$b/(a+b)$
1	3.57	3.80	5.50	0.025	6.2	1.44	2.05	1.00
2	2.73	3.55	6.02	0.029	6.2	1.48	2.05	1.00
3	2.35	2.67	4.90	0.025	5.2	1.92	2.02	1.00
4	4.40	3.54	3.91	0.020	4.3	1.18	2.15	0.21
5	5.36	3.29	3.84	0.027	4.6	1.23	2.14	0.41
6	10.42	3.76	4.70	0.031	4.9	1.27	2.12	0.59
7	7.18				3.1	1.92	2.02	1.00
8	1.69				3.0	1.27	2.12	0.59
9	3.85				4.8	1.49	2.08	1.00
10	7.83				4.2	1.38	2.14	0.58
11	3.79				4.1	1.92	2.02	1.00
比較例								
1	1.36	0.57				—	—	—
2	—	—				3.00	2.00	0.25
3	—	—				0.25	2.00	—

* a.b.x.y.zは $M^2Zn_bM^3(OH)_y(A)_z \cdot nH_2O$ の指数を示す

【0 0 7 8】

【発明の効果】

本発明によれば、下記一般式 (1)



式中、 M^2 はZn以外の二価金属を表し、 M^3 は三価金属を表し、

Aは無機または有機のアニオンを表し、

a、b、x、y及びzは下記式

$$0 \leq a, 0 < b$$

$3x + 2(a + b) - y - mz = 0$ (式中mはアニオンAの価数であり、)、

$$0.3 \leq (a + b) / x \leq 2.5$$

を満足する数であり、

nは7以下の数である、

で表される化学組成を有し、X線回折 (Cu- α) において、 $2\theta = 2$ 乃至 15° 、 $2\theta = 19.5$ 乃至 24° 及び $2\theta = 33$ 乃至 50° に回折ピークを有し、且つ $2\theta = 60$ 乃至 64° には単一のピークが存在し、より好適に $2\theta = 33$ 乃至 50° のX線回折 (Cu- α) ピークが単一のピークである亜鉛変性複合金属多塩基性塩を得ることが可能となり、さらにこの亜鉛変性複合金属多塩基性塩は樹脂配合剤、保温剤、アニオン交換体として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明品の亜鉛変性複合金属多塩基性塩とハイドロタルサイトの赤外線吸収スペクトルの対比を示す図である。

【図2】

本発明のAl-Znタイプ複合金属多塩基性塩のX線回折像を示す図である。

【図3】

本発明のAl-Zn-Mgタイプ複合金属多塩基性塩のX線回折像を示す図である。

【図4】

公知のマグアルドレーートのX線回折像を示す図である。

【図5】

USP標準のマグアルドレーートのX線回折像を示す図である。

【図6】

Zn型ハイドロタルサイトのX線回折像を示す図である。

【図 7】

リチウムアルミニウム複合水酸化物塩の X 線回折像を示す図である。

【図 8】

積層不整指数の求め方を示す図である。

【図 9】

アニオンが硫酸イオンからなる $Al-Zn$ 型複合金属多塩基性塩の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 10】

アニオンが硫酸イオンからなる $Al-Zn-Mg$ 型複合金属多塩基性塩の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 11】

アニオンがステアリン酸イオンからなる $Al-Zn$ 型複合金属多塩基性塩の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図 12】

本発明品の $Al-Zn$ 型複合金属多塩基性塩に関して、原料における Zn/M^{3+} の仕込みモル比と、生成物における Zn/M^{3+} のモル比との関係を示す図である。

【図 13】

本発明品の $Al-Zn$ 型複合金属多塩基性塩に関して、 Zn/Al のモル比の増大に伴って、生成物における SO_3/Al のモル比が増大することを示す図である。

【図 14】

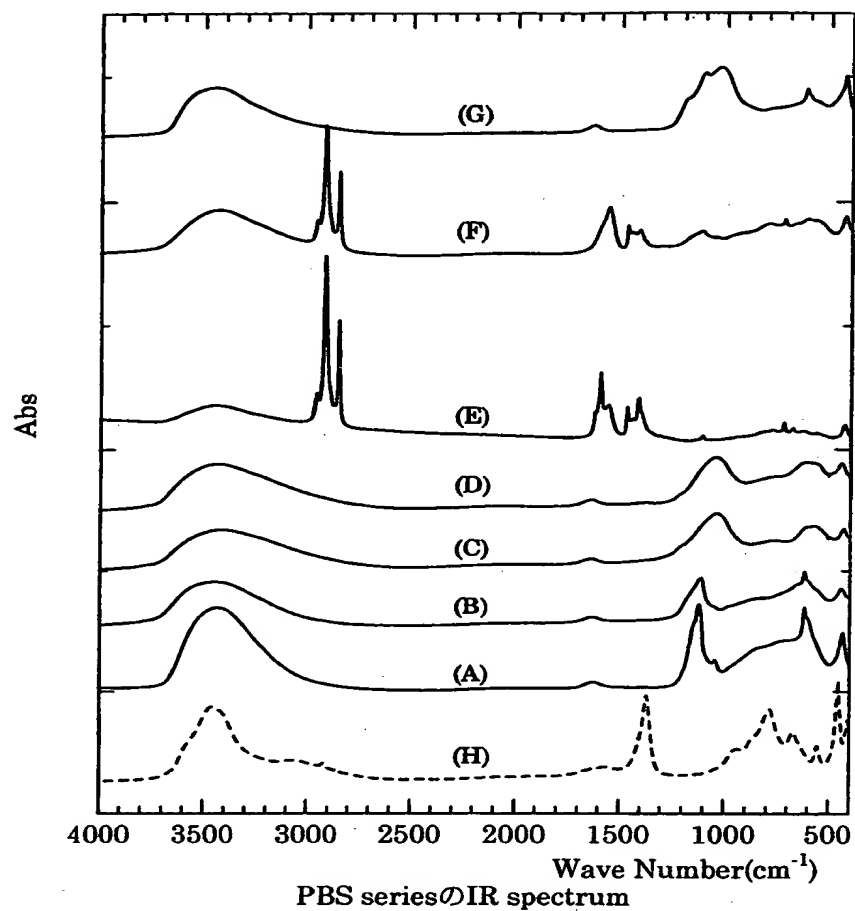
本発明品の $Al-Zn$ 型複合金属多塩基性塩に関して、原料の仕込みモル比 Zn/Al を変化させた場合の生成物の X 線回折像を示す図である。

【図 15】

$Al-Zn-Mg$ 型複合金属多塩基性塩について、生成物のモル比 $Zn/(Zn+Mg)$ を変化させた場合の X 線回折像を示す図である。

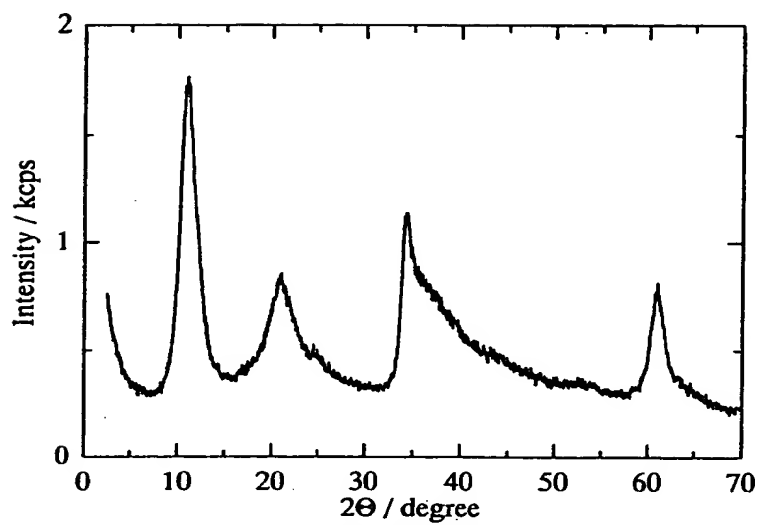
【書類名】 図面

【図 1】



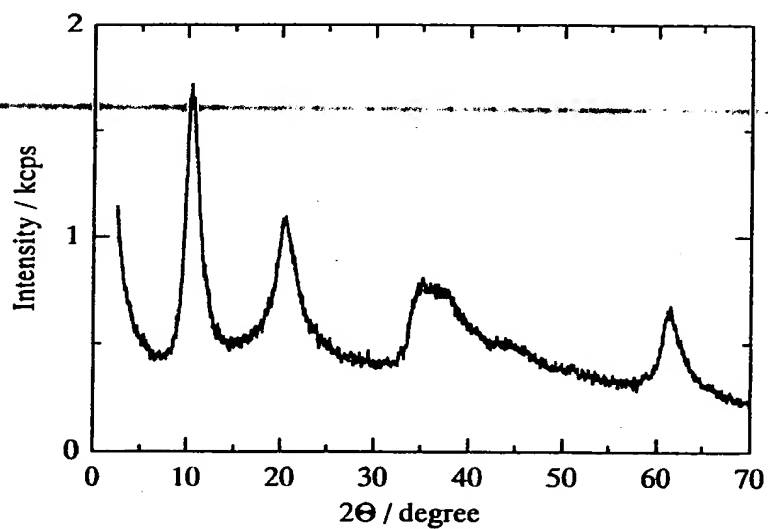
- | | |
|------------------|--------------------------------------|
| (A) Al-Zn型 | anion = SO_4^{2-} |
| (B) Al-Zn-Mg型 | anion = SO_4^{2-} |
| (C) Al-Zn型 | anion = HPO_4^{2-} |
| (D) Al-Zn-Mg型 | anion = HPO_4^{2-} |
| (E) Al-Zn型 | anion = stearate |
| (F) Al-Zn-Mg型 | anion = stearate |
| (G) Al-Zn型 | anion = $\text{Si}_3\text{O}_7^{2-}$ |
| (H) Hydrotalcite | |

【図 2】



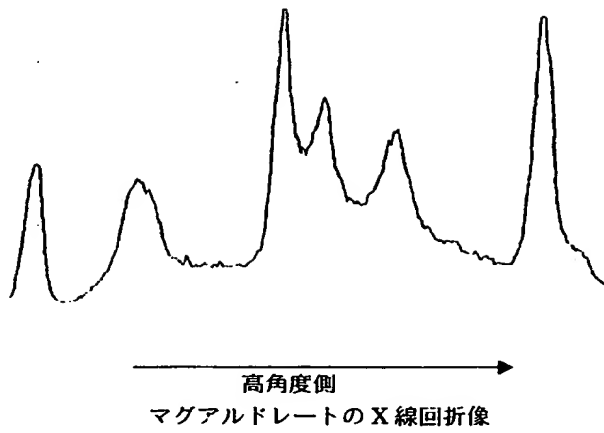
複合金属多塩基性塩PBS（実施例 3）のX線回折像

【図 3】

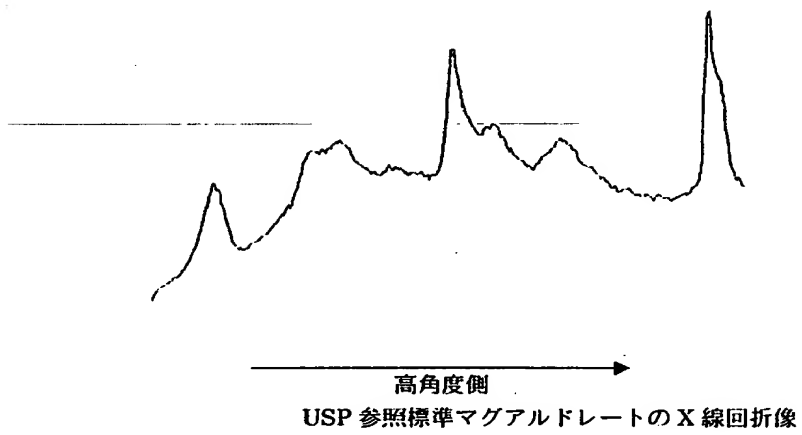


複合金属多塩基性PBS（実施例 5）のX線回折像

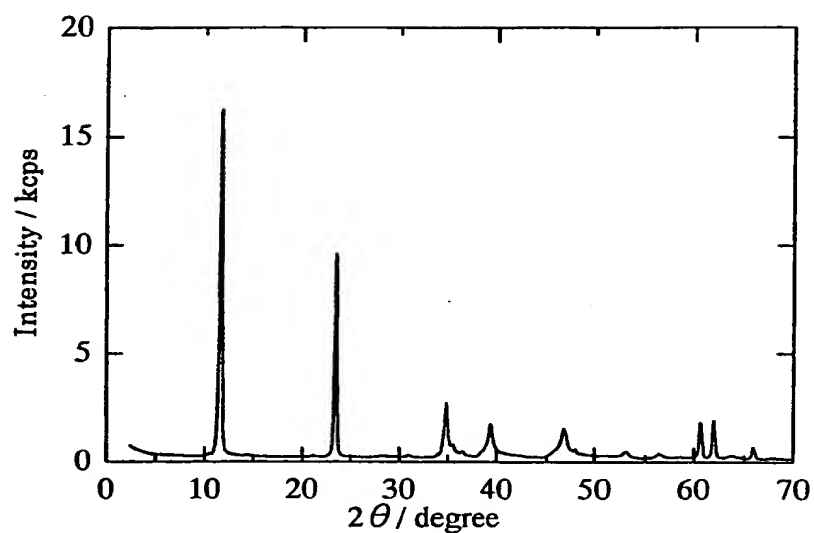
【図 4】



【図 5】

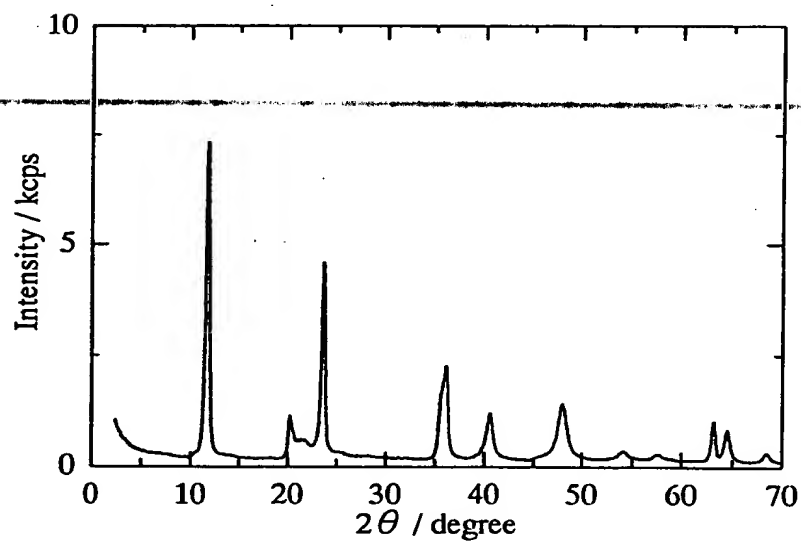


【図6】



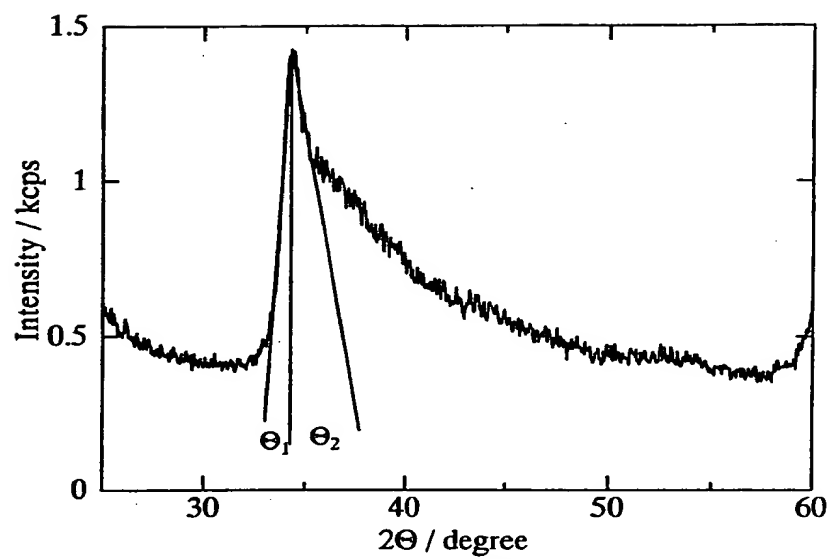
亜鉛変性ハイドロタルサイト（比較例2）のX線回折

【図7】



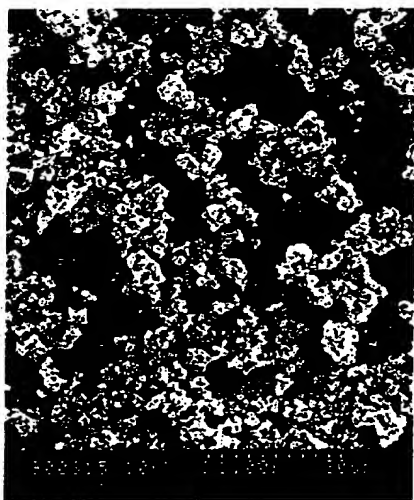
リチウムアルミニウム複合水酸化物塩
（比較例3）のX線回折像

【図 8】



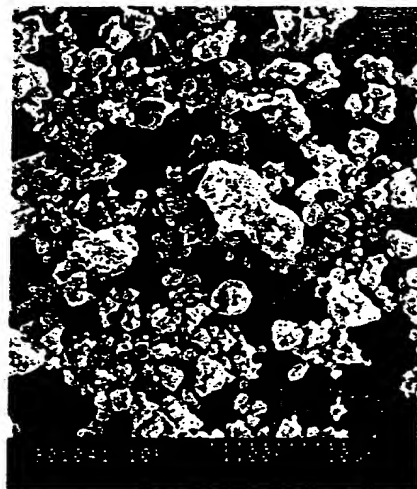
積層不整指数の求め方

【図 9】



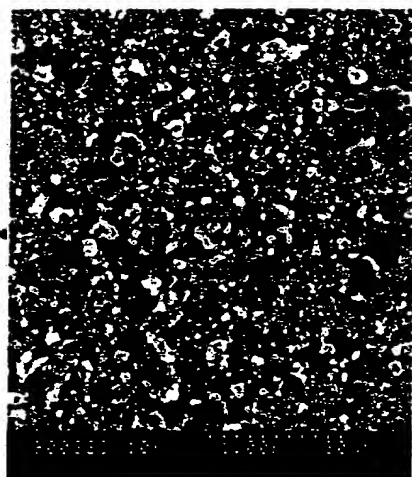
実施例 3 の走査型電子顕微鏡写真

【図 1 0】



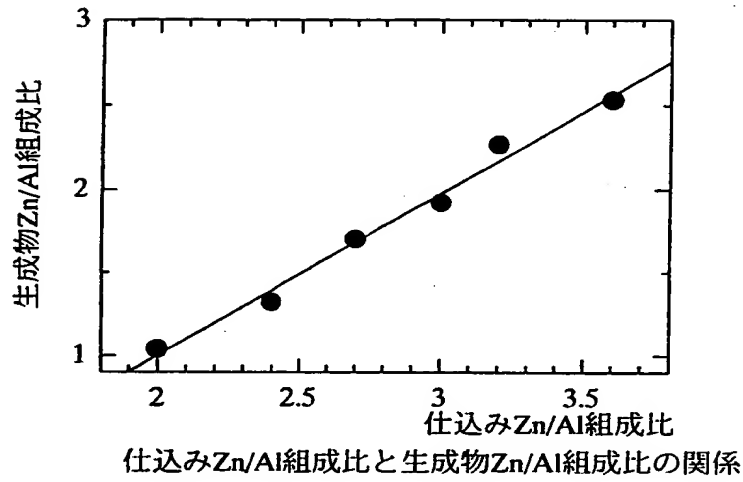
実施例 6 の走査型電子顕微鏡写真

【図 1 1】

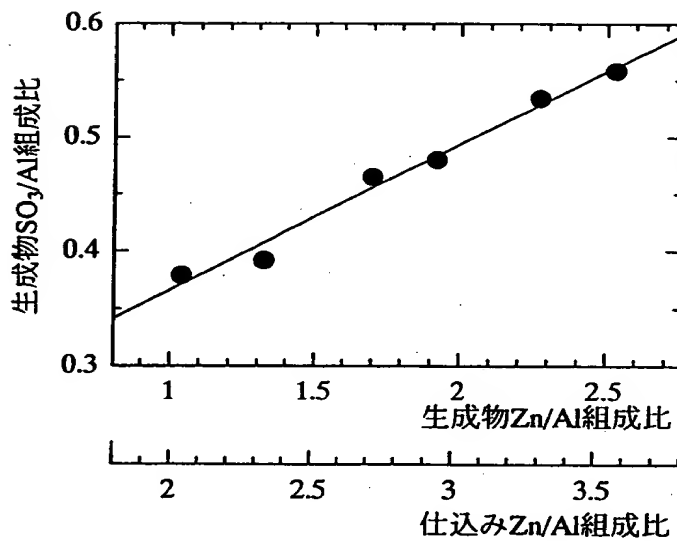


実施例 7 の走査型電子顕微鏡写真

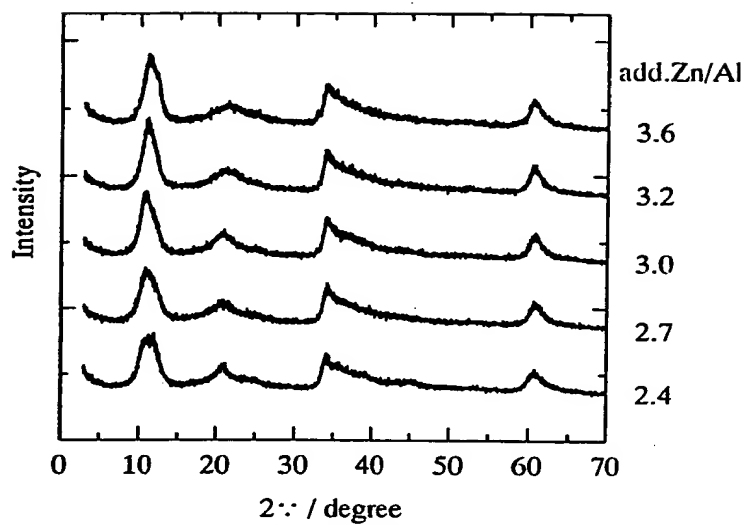
【図 1 2】



【図 1 3】

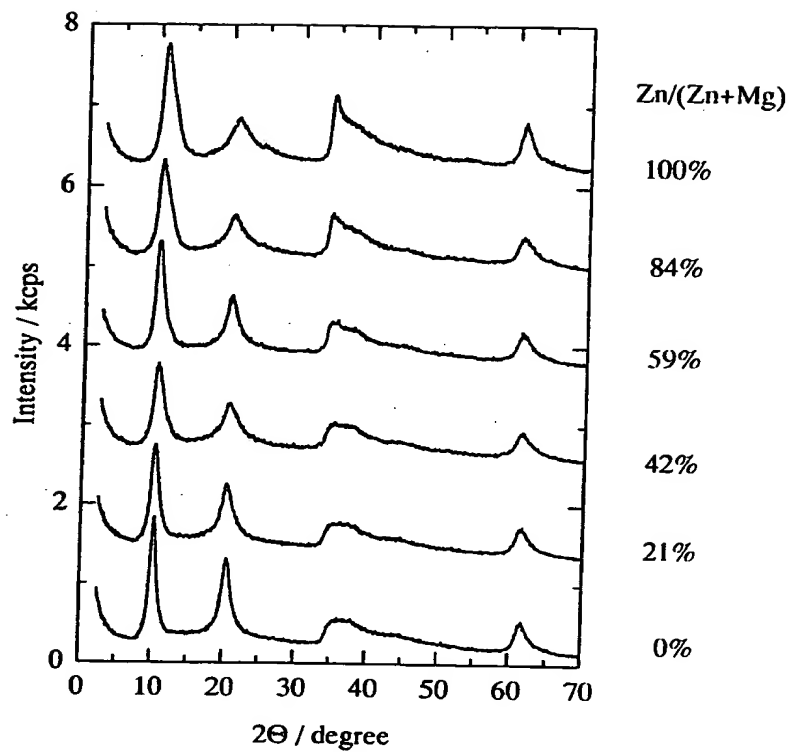


【図 14】



各仕込みZn/Al組成比でのX線回折像

【図 15】



各Zn/(Zn+Mg)組成比でのX線回折像（仕込みM₂/Al=2.5）

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、金属成分として三価金属と亜鉛金属及び二価金属を含有し、新規な結晶構造を有する複合金属多塩基性塩及びその製造方法を提供するにある。

本発明の他の目的は、アニオン交換性を有し、それ自体アニオン交換体として有用であると共に、アニオン交換により用途に適したアニオンの導入が可能であり、広範な用途を有する複合金属多塩基性塩及びその製造方法を提供するにある。

【解決手段】 特定の化学組成及びX線回折ピークを有し、さらにX線回折 ($\text{Cu}-\alpha$) において、 $2\theta = 2$ 乃至 15° 、 $2\theta = 19.5$ 乃至 24° 及び $2\theta = 33$ 乃至 50° に回折ピークを有し、且つ $2\theta = 60$ 乃至 64° には単一のピークが存在することを特徴とする複合金属多塩基性塩。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000193601]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号

氏 名 水澤化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)